

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 8月 3日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-235584

出 願 人

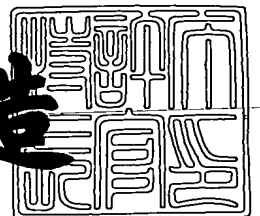
Applicant(s):

三菱瓦斯化学株式会社

2001年 4月27日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3036826

【書類名】 特許願
【整理番号】 P2000-102
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C07C 29/14
【発明者】

【住所又は居所】 岡山県倉敷市水島海岸通り 3 丁目 1 0 番地 三菱瓦斯化学株式会社 水島工場内

【氏名】 二宮 暎之

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県倉敷市水島海岸通り 3 丁目 1 0 番地 三菱瓦斯化学株式会社 水島工場内

【氏名】 渡辺 俊雄

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県倉敷市水島海岸通り 3 丁目 1 0 番地 三菱瓦斯化学株式会社 水島工場内

【氏名】 岩本 淳

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県倉敷市水島海岸通り 3 丁目 1 0 番地 三菱瓦斯化学株式会社 水島工場内

【氏名】 宮下 副武

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県倉敷市水島海岸通り 3 丁目 1 0 番地 三菱瓦斯化学株式会社 水島工場内

【氏名】 渡辺 将史

【特許出願人】

【識別番号】 000004466

【氏名又は名称】 三菱瓦斯化学株式会社

【代表者】 大平 晃

【電話番号】 03-3283-5121

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 025737

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 高純度ジトリメチロールプロパンの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 塩基性触媒下、ノルマルブチルアルデヒドとホルムアルデヒドとの反応によるトリメチロールプロパンの製造法において、該反応液からトリメチロールプロパンを蒸留により回収した後の蒸留釜残からジトリメチロールプロパンを回収するに際し、まず有機溶媒を用いて晶析操作を行い、得られた晶析物中のホルマル化合物を酸分解した後、該分解混合物の晶析操作を再び行うことを特徴とする高純度ジトリメチロールプロパンの製造方法。

【請求項 2】 鉱酸および／又は有機酸を用い、20～180℃でホルマル化合物の酸分解を行う請求項 1 に記載のジトリメチロールプロパンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、トリメチロールプロパン（以下、TMP と称す）を製造する際に副生するジトリメチロールプロパン（以下 di-TMP と略す）を回収する方法に関するものである。di-TMP はポリアクリレート、ポリエーテルポリオール、ポリウレタン、アルキッド樹脂、合成潤滑油等の原料として有用である。

【0002】

【従来の技術】

TMP は工業的に塩基性触媒下、ノルマルブチルアルデヒド（以下、NBD と称す）とホルムアルデヒドとのアルドール縮合及び交叉カニッツアロ反応によって製造される（米国特許第 3, 097, 245 号等）。di-TMP は TMP を製造する際の副生物として生成し、これを回収することにより得られている。

すなわち、NBD とホルムアルデヒドとの反応生成液を濃縮後または濃縮せずに溶媒を用いて抽出することで実質的に蟻酸ソーダを含まない TMP 抽出液（粗 TMP）が得られる。これを高真空下の蒸留で精製すると、蒸留釜残中には TMP が 1～10%、di-TMP が 20～50% 含まれている。

特開昭 4 7 - 3 0 6 1 1 号には、この釜残から酢酸エチルを用いた晶析で d i - T M P を精製する方法が記載されている。また特開昭 4 9 - 1 3 3 3 1 1 号には、ギ酸ソーダの存在下、水溶媒により晶析する方法が記載されている。

【 0 0 0 3 】

【発明が解決しようとする課題】

粗 T M P の蒸留釜残からの再結晶操作で d i - T M P を得る際に、特開昭 4 7 - 3 0 6 1 1 号のように、酢酸エチル等の有機溶媒を用いると高純度の d i - T M P を得ることができない。

また、特開昭 4 9 - 1 3 3 3 1 1 号のように、水を用いた晶析方法では、蒸留釜残が着色している場合、着色成分をほとんど取り除くことができない。

本発明の目的は、T M P 製造における粗 T M P の蒸留釜残より d i - T M P を分離回収する際に、着色成分を除去し、高純度の d i - T M P を得る方法を提供することである。

【 0 0 0 4 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、先ず有機溶媒を用いて晶析を行った後、得られた晶析物中に含まれている T M P 2 分子とホルムアルデヒドとの直鎖状ホルマール（以下、b i s - T M P と称す）を酸分解し、再び晶析を行うことにより、高純度の d i - T M P が得られることを見出し、本発明に到達した。

【 0 0 0 5 】

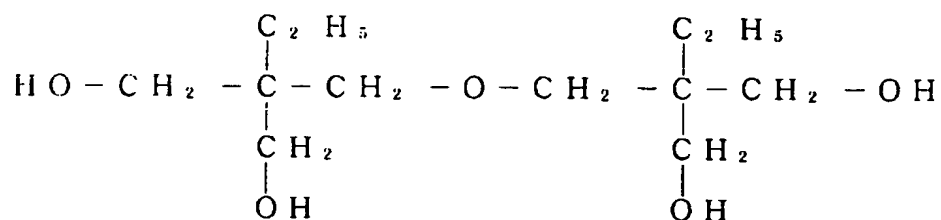
即ち本発明は、塩基性触媒下、ノルマルブチルアルデヒドとホルムアルデヒドとの反応によるトリメチロールプロパンの製造法において、該反応液からトリメチロールプロパンを蒸留により回収した後の蒸留釜残からジトリメチロールプロパンを回収するに際し、まず有機溶媒を用いて晶析操作を行い、得られた晶析物中のホルマール化合物を酸分解した後、該分解混合物の晶析操作を再び行うことを特徴とする高純度ジトリメチロールプロパンの製造方法である。

【 0 0 0 6 】

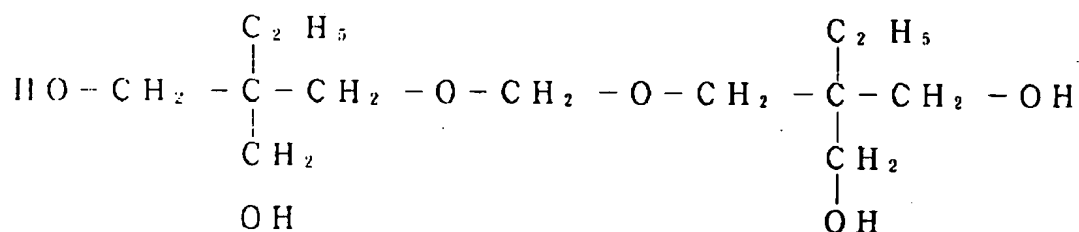
【発明の実施の形態】

本発明の製品であるジトリメチロールプロパン（d i - T M P）は化 1、ビストリメチロールプロパン（b i s - T M P）は化 2 で表される。

【化 1】



【化 2】



【 0 0 0 7 】

本発明での N B D とホルムアルデヒドとの反応液からの T M P の分離には、反応生成液を濃縮後または濃縮せずに、溶媒を用いて抽出することにより実質的に蟻酸ソーダを含まない T M P 抽出液（粗 T M P）が得られる。

T M P を抽出する際の溶媒としては、酢酸ブチル、酢酸エチル等の脂肪族エステル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソプロピルケトン等の脂肪族ケトン、イソブタノール、アミルアルコール、ヘキシルアルコールおよびシクロヘキサノール等のアルコール類、イソブチルアルデヒド、ノルマルブチルアルデヒド等のアルデヒド類などが挙げられ、これらの混合溶媒を用いることもできる。

N B D とホルムアルデヒドとの反応液から T M P を抽出して得られた粗 T M P を高真空下の蒸留で精製することで、T M P 製品と蒸留釜残とに分離され、この蒸留釜残から d i - T M P を回収する。

【 0 0 0 8 】

本発明では、まず有機溶媒を用いて該釜残を晶析する。晶析する際の溶媒としては、ジオキサン、テトラヒドロフラン等の脂肪族エーテル、酢酸エチル、酢酸ブチル等の脂肪族エステル、アセトン、メチルイソブチルケトン等の脂肪族ケト

ン、ヘキシルアルコール、ヘプチルアルコール等の脂肪族アルコールなどの有機溶媒が挙げられ、これらを単一、又は混合して使用する。

溶媒の使用量は、TMP回収後の釜残の0.5～10重量倍、好ましくは1～4重量倍である。溶媒の使用量がこの範囲よりも少ない時は、結晶品質が悪化するか、又は結晶が得られない。この範囲よりも多い時は溶媒回収負荷が大きくなることから工業的に不利となる。

【0009】

釜残の晶析操作は、先ずTMP回収後の釜残と溶媒を透明な溶液が得られるまで加熱混合し、その後攪拌しながらゆっくりと冷却する。通常、60～80℃に加温し、その後室温程度まで冷却する。より高収率で結晶を得るためには室温よりも低い温度、好ましくは0～1℃まで冷却する。得られた結晶を洗浄し、濾過、遠心分離等によって分離する。得られた結晶は乾燥しても良い。

【0010】

こうして得られた晶析物に酸を添加することで、該晶析物中に残存するbis-TMPを分解する。

酸分解反応に用いる酸として、硫酸、りん酸のような鉱酸や、パラトルエンスルホン酸（以下、PTSAと称す）のような有機酸を用いることができる。通常、これらの酸は工業製品をそのまま使用でき、更に精製を行う必要はない。

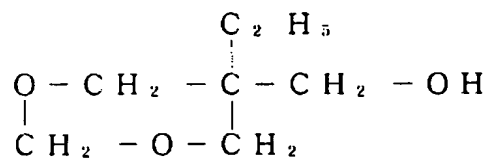
【0011】

酸分解反応では晶析物に対して0.2～10%、好ましくは0.3～1%の酸を使用する。これよりも酸が少ない時はbis-TMP等のアセタール類の分解反応が起こらない又は非常に時間がかかる。又、酸が多い場合、酸分解反応後のdi-TMPの単離操作が複雑になる。

酸分解反応は、温度が60～180℃、好ましくは80～110℃の溶融状態において、1～20時間、好ましくは3～6時間、攪拌下で行なう。

なお、酸分解反応においてbis-TMPが分解してTMPおよびTMPの環状ホルマール（次式のcyclic TMP formal、以下CMFと称す）を生成するが、これらを蒸留により分離・回収した後、次の晶析を行うことがdi-TMPの回収率を向上させる上で好ましい。

【化 3】



【0012】

次に酸分解反応混合物に溶媒を加えて再度晶析することにより、高純度 di-TMP を得る。この晶析に用いる溶媒には、ジオキサン、テトラヒドロフラン等の脂肪族エーテル、酢酸エチル、酢酸ブチル等の脂肪族エステル、アセトン、メチルイソブチルケトン等の脂肪族ケトン、ヘキシルアルコール、ヘプチルアルコール等の脂肪族アルコールなどの有機溶媒が挙げられ、これらを単一、又は混合して使用することができる。通常は先の釜残の晶析と同様の溶媒を用いる。

溶媒の使用量は、酸分解反応混合物の 0.5～10 重量倍、好ましくは 1～4 重量倍である。溶媒の使用量がこの範囲よりも少ない時は、結晶品質が悪化するか、又は結晶が得られない。この範囲よりも多い時は溶媒回収負荷が大きくなることから工業的に不利となる。

【0013】

酸分解反応混合物の晶析操作は、先ず酸分解反応混合物と溶媒を透明な溶液が得られるまで加熱混合し、その後攪拌しながらゆっくりと冷却する。通常、60～80℃に加温し、その後室温程度まで冷却する。より高収率で結晶を得るためには室温よりも低い温度、好ましくは 0～1℃まで冷却する。得られた結晶を洗浄し、濾過、遠心分離等によって分離する。得られた結晶は乾燥しても良い。

得られた結晶を洗浄し、濾過、遠心分離等によって分離し、乾燥することで、高純度の di-TMP を得る。

なお、di-TMP の晶析時に発生する結晶洗浄液および乾燥時に回収される溶媒は晶析用の溶媒として再度使用できる。

本発明では有機溶媒を用いた晶析の後、酸を添加することによりホルマール化合物 (bis-TMP) が選択的に分解され、再度晶析を行うことにより、高純度の di-TMP を容易に得ることができる。

【0014】

【実施例】

次に実施例により、本発明をさらに具体的に説明する。但し本発明は、以下の実施例により何ら制限されるものではない。

なお、以下の実施例および比較例における着色度はハーゼン色数（J I S K-0 0 7 1-1）及びガードナー色数（J I S K-0 0 7 1-2）により測定した。％および p p m は重量基準の数値である。

【0 0 1 5】

製造例

特開平 1 1 - 4 9 7 0 8 号に記載された方法により、ノルマルブチルアルデヒドとホルムアルデヒドより TMP を合成した。反応終了後、低沸点である原料や副生物を回収、除去した後、粗 TMP を薄膜蒸発器で蒸留した。得られた釜残の組成は以下の通りであった。

TMP	1 0 . 0 %
d i - TMP	3 9 . 6 %
b i s - TMP	3 0 . 8 %
その他の有機副生物	1 9 . 6 %
塩	3 0 0 0 p p m
色（ガードナー色数）	1 8

【0 0 1 6】

実施例 1

磁気攪拌子を備えた 5 0 0 m l ビーカーに製造例の釜残 9 0 . 0 g と酢酸エチル 9 0 . 0 g を入れ、5 0 ~ 6 0 °C に加熱しながら攪拌し、釜残を完全に溶解した。その後攪拌しながら 2 0 °C まで 6 時間かけて徐々に冷却し、結晶を得た。得られた結晶を濾過し、酢酸エチルで洗浄した。得られた結晶を 1 0 0 °C に加熱し、残った酢酸エチルを除去した。溶媒を除去した後、P T S A を 2 7 0 m g （5 0 0 0 p p m）添加し、9 0 °C で 6 時間酸分解反応を行った。得られた酸分解後の組成は以下の通りであった。

TMP	3 2 . 6 %
d i - TMP	4 6 . 1 %

CMF	1 0 . 7 %
b i s - T M P	0 . 0 %
その他の有機副生物	1 0 . 6 %

この酸分解後組成物に酢酸エチル 6 0 . 0 g を入れ、5 0 ~ 6 0 °C に加熱しながら攪拌し、均一な溶液を得た。その後攪拌しながら 2 0 °C まで 4 時間かけて徐々に冷却し、結晶を得た。得られた結晶を濾過し、酢酸エチルで洗浄した後、減圧乾燥をした。純度 9 8 . 5 % の白色の d i - T M P 粉末を 1 5 . 2 g 得た。また融点は 1 0 9 . 2 ~ 1 1 0 . 2 °C の範囲で高純度の d i - T M P であった。

【 0 0 1 7 】

実施例 2

磁気攪拌子を備えた 5 0 0 m l ビーカーに製造例の釜残 1 8 0 g とメチルイソブチルケトン (M I B K) 1 8 0 g を入れ、5 0 ~ 6 0 °C に加熱しながら攪拌し、釜残を完全に溶解した。その後攪拌しながら 2 0 °C まで 4 時間かけて徐々に冷却し、結晶を得た。得られた結晶を濾過し、M I B K で洗浄し、乾燥した。得られた 9 4 g の結晶を 1 0 0 °C に加熱した後、パラトルエンスルホン酸 3 3 0 m g (3 5 0 0 p p m) を添加し、9 0 °C で 2 時間酸分解反応を行った。

酸分解後の化合物を 1 4 0 °C、1 3 P a まで蒸留して低沸分 (主に CMF) を回収した後、1 0 0 °C 程度まで冷却し、M I B K 1 1 0 g を入れた。1 0 0 °C 程度に加熱しながら攪拌し、均一な溶液にした後、攪拌しながら 2 0 °C まで 3 時間かけて冷却し、結晶を得た。得られた結晶を濾過し、M I B K で洗浄した後、減圧乾燥をした。純度 9 8 % の白色の d i - T M P 粉末を 1 5 . 2 g 得た。

【 0 0 1 8 】

比較例 1

製造例の釜残 5 0 0 g を酢酸エチル 1 0 0 0 g に加熱しながら溶解した。この溶液を攪拌しながら 2 0 °C までゆっくりと冷却した。得られた結晶を濾過し、酢酸エチルで洗浄した後、乾燥した。得られた結晶は褐色で、純度は d i - T M P が 5 1 %、b i s - T M P が 4 0 % であった。また、該結晶の色はハーゼン色数で 1 2 0 であった。

【 0 0 1 9 】

【発明の効果】

以上の実施例からも明らかなように、本発明によりTMPを精製する際に生じる蒸留釜残に対し、溶媒を用いて晶析した後に酸分解し、再度晶析することで、高純度のdi-TMPが得られる。

本発明により着色成分を含まない高純度のdi-TMPを容易に得ることができ、ポリアクリレート、ポリエーテルポリオール、ポリウレタン、アルキッド樹脂、合成潤滑油等の原料として有効に用いられることから、本発明の工業的意義は大きい。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 塩基性触媒下ノルマルブチルアルデヒドとホルムアルデヒドとの反応によるトリメチロールプロパンの製造法において、該反応液からトリメチロールプロパンを蒸留により回収した後の蒸留釜残から高純度のジトリメチロールプロパンを回収する。

【解決手段】 蒸留釜残に対して先ず有機溶媒を用いて晶析操作を行い、ホルマル化合物を酸分解した後、再び晶析操作を行う。

【選択図】 無

認 定 ・ 付 加 情 報

特許出願の番号	特願 2 0 0 0 - 2 3 5 5 8 4
受付番号	5 0 0 0 0 9 8 7 6 1 8
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 2 年 8 月 4 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成12年 8月 3日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004466]

1. 変更年月日 1994年 7月26日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
氏 名 三菱瓦斯化学株式会社